# Beiträge

zur

# Kenntniss des Pentamethylbenzols.

---

## Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung der Doctorwürde**

einer hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

**Ottomar Friedrich**

aus Leipzig.

**Rostock.**

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. **Töhl.**

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Da das Studium der höher methylirten Benzole im Allgemeinen und das des Pentamethylbenzols im Speciellen zu so eigenartigen, im Gegensatz zu den niederen Homologen gänzlich verschiedenen, interessanten Resultaten führte, unternahm ich auf Anrathen des Herrn Professors Jacobsen die Darstellung grösserer Mengen reinen Pentamethylbenzols, um das Verhalten desselben gegen einige Reagentien einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Das Pentamethylbenzol wurde zuerst von Friedel und Crafts[1]) durch Einleiten von Methylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt; aber erst von Jacobsen ist es in ganz reinem Zustand erhalten und beschrieben worden.[2])

Jacobsen befreite das durch die Friedel-Crafts'sche Synthese gewonnene, nahezu reine Pentamethylbenzol von sehr hartnäckig anhaftenden kleinen Mengen Durol und Isodurol durch Ueberführen in zwei gut krystallisirende und sehr leicht zu reinigende Derivate, nämlich theils in das Pentamethylbenzolsulfon, theils in das Sulfamid. Hieraus durch Erhitzen mit Salzsäure in völlig reinem Zustande abgesprengt, zeigt es den Schmelzpunkt 51,5° und den Siedepunkt 231,5°, während frühere Angaben[3]) im Schmelzpunkt zwischen 15—54° und im Siedepunkt zwischen 228—235° schwanken.

[1]) Ann. chim. et phys. (6) 1., pag. 472.

[2]) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. XX. 898.

[3]) Compt. rend. 91., pag. 257 und Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XVIII. 1825.

Die Darstellung der für diese Untersuchungen nöthigen Menge reinen Pentamethylbenzols wurde ebenfalls nach der Friedel-Crafts'schen Synthese ausgeführt.

Auf das zwischen 160—170° siedende, von Paraffinen befreite, käufliche Theercumol, welches im Wesentlichen aus Pseudocumol und Mesitylen besteht, liess ich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in der gewöhnlichen Weise bei 110—115° so lange Metylchlorid einwirken, bis der grösste Theil der Kohlenwasserstoffe erst oberhalb 220° siedete. Dieser Antheil, neben Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol noch einen bei 230° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff enthaltend, wurde durch Abpressen und Absaugen in Kältemischung von den flüssigen Bestandtheilen befreit und der fractionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 220—235° übergegangene Antheil wurde hierauf aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erkalten zuerst Hexamethylbenzol mit wenig Pentamethylbenzol, während aus der kalten alkoholischen Mutterlauge auf allmäligen Zusatz von Wasser die Hauptmenge des Pentamethylbenzols abgeschieden wurde. Der auf diese Weise wiederholt umkrystallisirte Kohlenwasserstoff erwies sich als völlig identisch mit dem aus dem Sulfon und Sulfamid abgesprengten Pentamethylbenzol.

**Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol.**

Nach den Angaben[1]) von Gottschalk führt die Oxidation des Pentamethylbenzols mittels verdünnter Salpetersäure nur zu einer Monocarbonsäure und einem Gemenge mehrbasischer Säuren, welche von ihm nicht getrennt wurden. Thatsächlich bilden sich hierbei jedoch, wie aus dem Verlauf dieser Arbeit ersichtlich sein wird, drei isomere Monocarbonsäuren; die von Gottschalk dargestellte Prehnitolcarbonsäure allerdings in weitaus überwiegender

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XX. 3286.

Menge. Es ist deshalb auch leicht erklärlich, dass genannter Chemiker beim Arbeiten mit nur 20 gr Kohlenwasserstoff die beiden Isomeren, die nur in ganz untergeordneter Menge entstehen, nicht hat nachweisen können.

Nach dem 48 stündigen Kochen des in wenig reinem Benzol gelösten Pentamethylbenzols am Rückflusskühler mit der erforderlichen Menge verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und 4 Vol. Wasser) krystallisirte nach dem Erkalten der grösste Theil der gebildeten Säuren aus der Benzolschicht, sowie auch aus der sauren Flüssigkeit aus. Der Benzolzusatz hat den Zweck, das sonst in den Kühler sublimirende Pentamethylbenzol beständig zurückzuwaschen. Nach dem Abheben der Benzolschicht und dem Ausziehen der sauren Flüssigkeit mit Benzol wurden die entstandenen Säuren aus den vereinigten Benzollösungen durch Schütteln mit Ammoniumcarbonat ausgezogen und durch Salzsäure abgeschieden. Ein verhältnissmässig grosser Antheil war verharzt. Die abfiltrirten und gewaschenen Säuren wurden hierauf, um sie von noch anhängenden schmierigen Substanzen zu befreien, mit kohlensaurem Barium zusammengerieben, mit heissem Wasser ausgezogen, filtrirt und aus dem Filtrat wiederum durch Salzsäure abgeschieden. Nach Entfernung der mitgebildeten Nitroderivate durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure wurde die Monocarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestillirt.

Die so erhaltene Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 165°. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, schwerer in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Das Bariumsalz, mit Kalk der trockenen Destillation unterworfen, liefert reines Prehnitol. Es liegt also die von Gottschalk[1]) beschriebene Tetramethylbenzolmonocarbonsäure von der Stellung:

$$C_6H \cdot COOH \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3}$$ vor.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XX. 3286.

Die zweite Monocarbonsäure erhielt ich durch Eindampfen der zur Oxydation benutzten verdünnten Salpetersäure.

Die durch Schütteln mit Benzol ausgezogene saure Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Natriumcarbonat alkalisch gemacht und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Aus dieser Lösung schieden sich auf Zusatz von Salzsäure noch relativ bedeutende Mengen Säuren rein weiss ab. Nach dem Befreien derselben von wenig anhaftenden verharzten Bestandtheilen durch Zusammenreiben mit Bariumcarbonat und nachheriges Ausziehen mit heissem Wasser wurden die Säuren aus dem Filtrat wieder abgeschieden, gesammelt und in der gewöhnlichen Weise, nach Reduction der Nitroverbindungen, die Monocarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestillirt.

Es ging dabei eine bei 172—176° schmelzende Säure über, die so leicht flüchtig war, dass sie das Kühlrohr fast verstopfte, ein Umstand, den ich bei der Prehnitolcarbonsäure nicht beobachtet hatte.

Das Bariumsalz dieser Säure, durch Zusammenreiben der freien Säure mit Bariumcarbonat erhalten, war ziemlich leicht löslich und krystallisirte nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung in grossen, glänzenden, blätterigen Krusten.

Eine Bariumbestimmung ergab:

0,3520 gr der bei 160° getrockneten Substanz gaben 0,1691 gr $SO_4$ Ba, entsprechend 0,0994 gr Ba.

| Gefunden: | Berechnet auf: $[C_6 \cdot (CH_3)_4 \cdot H \cdot COO]_2 Ba$ |
|---|---|
| Ba = 28,23 % | Ba = 27,9 %. |

Zur Constitutionsbestimmung dieser Säure wurde das Bariumsalz derselben mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war mit wenig Prehnitol vermischtes Durol, welches nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 81° hatte; sein Dinitroderivat schmolz bei 205, das Dinitroderivat des beigemengten Kohlenwasserstoffs bei 185—189° (Dinitroprehnitol schmilzt bei 178°).

Es hat sich also thatsächlich neben Prehnitolcarbonsäure auch die vom Durol sich ableitende Tetramethylbenzolmonocarbonsäure von der Stellung

$$C_6 \cdot H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{6}{COOH}$$

gebildet.

Durch fractionirte Krystallisation des freien Säuregemenges liess sich eine Trennung der beiden Säuren nicht bewerkstelligen, wohl aber durch fractionirte Krystallisation der Bariumsalze. Das Säuregemenge wurde mit Bariumcarbonat zusammengerieben und mit heissem Wasser so lange ausgezogen, bis sich das Filtrat nicht mehr bariumhaltig erwies.

Nach dem Eindampfen bis ungefähr zur Hälfte seines Volumens krystallisirte nach dem Erkalten das schwerer lösliche durolcarbonsaure Barium aus, während in der Mutterlauge grösstentheils das Bariumsalz der Prehnitolcarbonsäure gelöst blieb. Diese Manipulation wurde mit den einzelnen Fractionen so oft wiederholt, bis die durch Salzsäure frei gemachten Säuren constanten Schmelzpunkt zeigten. Die auf diese Weise ganz rein erhaltene zweite Tetramethylmonocarbonsäure schmilzt bei 179°.

Die **Durolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{6}{COOH},$$

von Jacobsen[1]) durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Durol erhalten, ist fast unlöslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt aus der heissgesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in kurzen, gut ausgebildeten Prismen, aus Alkohol in grossen, schönen Blättern.

Die dritte einbasische Säure erhielt ich auf folgende Weise: die verharzten, schmierigen, in kohlensauren Alkalien löslichen Producte wurden gesammelt und in einer

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XXII. 1223.

flachen Schale zum Schmelzen gebracht. Nach dem Erkalten war der Boden des Gefässes mit einer zähen, schmierigen Masse bedeckt, über dieser stand eine ölige, gelbbraune Flüssigkeit. Nach dem Abheben derselben wurde sie mit Bariumcarbonat zusammengerieben, mit heissem Wasser ausgezogen und filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Salzsäure wiederum eine ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit ab, die auch in Kältemischung nicht fest wurde. Das Bariumsalz lieferte nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung grosse atlasglänzende braungefärbte Blätter, die bei 150° zwei Moleküle Krystallwasser verloren.

Eine Bariumbestimmung ergab:

1. 0,3526 gr Substanz verloren bei 150° getrocknet 0,0245 gr $H_2O$.

2. 0,3281 gr bei 150° getrockneter Substanz gaben 0,1579 gr $SO_4Ba$ entsprechend 0,092842 gr Ba.

| Gefunden: | Berechnet auf: $[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot CO_2]_2 Ba + 2 H_2O$ |
|---|---|
| $H_2O = 6{,}94\ \%$ | $H_2O = 6{,}83\ \%$ |
| $Ba = 28{,}29\ \%$ | $Ba = 27{,}9\ \%$. |

Es musste nun noch der Beweis geliefert werden, dass die so erhaltene Säure in der That die vom Isodurol sich ableitende dritte Tetramethylbenzolcarbonsäure sei.

Zu diesem Zweck wurde das Bariumsalz derselben mit reinem Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen. Ich erhielt einen braun gefärbten, bei 187—198° siedenden Kohlenwasserstoff, den ich für Isodurol halte. Sein Dinitroderivat schmolz bei 153° (Dinitroisodurol schmilzt bei 156°), das Sulfamid schmolz bei 122° (Isodurolsulfamid bei 118°).

Es muss demnach angenommen werden, dass die erhaltene Säure die dritte Tetramethylbenzolmonocarbonsäure von der Stellung:

$$C_6 \cdot H \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{6}{CH_3} \cdot COOH$$

ist.

Wunderbar ist es allerdings, dass eine so hoch methylirte Säure, im Gegensatz zu ihren beiden Isomeren, flüssig sein sollte. Es ist freilich schon von Claus und Föcking[1]) durch Oxydation des asymmetrischen Duryl-Methyl-Ketons $C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (2. 3. 4. 6. 1) die 2. 3. 4. 6. Tetramethylbenzolcarbonsäure als ein dickes, gelbbraunes Oel beschrieben worden, jedoch durch Beweise nicht erhärtet, dass es wirklich die Isodurolcarbonsäure gewesen ist, ebensowenig wie ihre durch Oxydation des symmetrischen Duryl-Methyl-Keton $C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (2. 3. 5. 6. 1) erhaltene Säure mit der von Jacobsen dargestellten Durolcarbonsäure übereinstimmt.

Leider war die Ausbeute dieser Säure so gering, dass ich ein endgültiges Urtheil zu fällen nicht im Stande bin. Um jedoch den exacten Beweis zu führen, dass die Isodurolcarbonsäure wirklich mit der meinigen und der von Claus und Föcking erhaltenen flüssigen Säure identisch ist, habe ich in Folgendem zur Gewinnung derselben denselben synthetischen Weg eingeschlagen, den Jacobsen[2]) bei der Darstellung der Pentamethylbenzolcarbonsäure und der Durolcarbonsäure angegeben hat.

10 gr eiskaltes reines, aus seinem Sulfamid abgesprengtes Isodurol trug ich in überschüssiges auf — 10° abgekühltes Phosgen ein, welchem 4 gr Aluminiumchlorid zugesetzt waren, und erhitzte das Gemenge im zugeschmolzenen Glasrohr vorsichtig bis auf 130°. Leider hatte sich bei dieser Temperatur das entstandene Säurechlorid schon vollständig zersetzt, denn die Reactionsmasse war eine in heisser Natronlauge unlösliche, schmierige, nach dem Erkalten pechartig erstarrende Masse.

Es muss also, um auf diesem Wege zur Isodurolcarbonsäure zu gelangen, strikt nach den Angaben Jacobsen's

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XX. 3103.

[2]) Dieselben XXII. 1220.

verfahren werden, welcher das Gemenge der betreffenden Reagentien bei strenger Wintertemperatur mehrere Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln stehen liess.

Da mir weiteres Material nicht zugänglich war und auch die Isodurolcarbonsäure, wie schon gesagt, nur bei 0° nicht übersteigender Wintertemperatur aufgebaut werden kann, so musste ich darauf verzichten, dieselbe darzustellen.

---

## Derivate der Prehnitolcarbonsäure.

Das **prehnitolcarbonsaure Barium**[1])

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 Ba + 2 H_2 O$$

wurde durch Zusammenreiben der freien Säure mit kohlensaurem Barium und Ausziehen des Gemenges mit heissem Wasser erhalten.

Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus der heissgesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen, zarten Blättchen. Aus verdünntem Weingeist scheidet es sich in concentrisch gruppirten, zu warzenförmigen Krusten vereinigten Nadeln ab.

**Prehnitolcarbonsaures Calcium**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 Ca + H_2 O$$

erhielt ich ebenfalls durch Zusammenreiben der freien Säure mit Calciumcarbonat. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in feinen Nadeln; beim Eindampfen scheidet es sich in harten, blätterig krystallinischen Krusten ab.

**Prehnitolcarbonsaures Kalium**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot K + 3 H_2 O$$

erhält man durch Zersetzung des Bariumsalzes mittels

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XX. 3287.

schwefelsaurer Kalilösung. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol und krystallisirt aus Wasser in zusammenhängenden Gruppen sehr kleiner Blätter, aus Alkohol in vierseitigen Tafeln.

**Prehnitolcarbonsaures Natrium**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot Na + 3\,H_2O$$

wurde auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz dargestellt. Es bildet beim Eindampfen der Lösung spröde blätterige Krusten, aus Alkohol krystallisirt es sehr schön in rhombischen Tafeln und ist wahrscheinlich isomorph mit dem Kaliumsalz. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, in letzterem jedoch wesentlich schwerer als das Kaliumsalz.

Das **prehnitolcarbonsaure Ammonium**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot NH_4 + 4\,H_2O$$

wurde durch Auflösen der freien Säure in warmer concentrirter Ammoniakflüssigkeit und auch durch Abdampfen einer verdünnteren Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak erhalten.

Es krystallisirt in schönen rhombischen Blättern, die zu sphärischen Gruppen vereinigt sind. In Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich.

Das **prehnitolcarbonsaure Blei**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2\,Pb + 2\,H_2O$$

erhielt ich durch Fällen von prehnitolcarbonsaurem Kalium mit essigsaurem Blei in leichten krystallinischen Flocken. Erwärmt man die abfiltrirte und getrocknete Krystallmasse mit Bleiessig, so wird es in ein schweres amorphes Pulver von wahrscheinlich basisch-prehnitolcarbonsaurem Bleioxyd verwandelt. Das prehnitolcarbonsaure Blei ist in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus den heissen Lösungen beim Erkalten in kurzen Nadeln.

1. 0,327 gr verloren 0,0228 gr $H_2O$.

2. 0,3042 gr der bei 150° getrockneten Substanz gaben mit $H_2SO_4$ abgeraucht 0,1629 gr $PbSO_4$ entsprechend 0,111288 gr Pb.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O = 6{,}97\,\%$ | $H_2O = 6{,}03\,\%$ |
| $Pb = 36{,}58\,\%$. | $Pb = 36{,}89\,\%$. |

**Prehnitolcarbonsaures Kupfer**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 Cu + 2H_2O$$

wurde durch Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit prehnitolcarbonsaurem Kalium dargestellt. Es krystallisirt in feinen hellblauen Nadeln, die beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers sich dunkelblau färben. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, reichlich jedoch in heissem Wasser. In heisser verdünnter Essigsäure ist es leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kurzen grünen, wasserfreien Nadeln.

**Prehnitolcarbonsaures Eisen**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 Fe + 2H_2O$$

bildet sich beim Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit prehnitolcarbonsaurem Kalium. Es ist in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in langen feinen Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers gelb färben.

Das **prehnitolcarbonsaure Quecksilber**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 \cdot Hg + H_2O$$

erhielt ich durch Vermischen von Sublimatlösung mit prehnitolcarbonsaurem Kalium als einen weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden flockigen Niederschlag, der nicht in kaltem, aber ziemlich reichlich in heissem Wasser löslich ist. Es verliert bei 150° sein Krystallwasser und zersetzt sich höher erhitzt unter Abscheidung von Quicksilber.

Der **Methylester der Prehnitolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot CH_3$$

wurde durch Einleiten von trockener, gasförmiger Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung der Säure erhalten. Er bildet eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die bei 268—270° unzersetzt flüchtig ist. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, und wird auf — 10° abgekühlt nicht fest. Die Verseifung des Esters mit concentrirter alkoholischer Kalilauge erfolgt ziemlich schwer, erst nach dem mehrstündigen Kochen am Rückflusskühler waren erhebliche Mengen desselben zersetzt. Die Verseifung tritt jedoch schnell und leicht ein, wenn man den Ester mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180—200° erhitzt.

Der **Prehnitolcarbonsäureaethylester**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$$

wurde ebenfalls durch Sättigen der aethylalkoholischen Lösung der Prehnitolcarbonsäure mit trockenem Salzsäuregas gewonnen. Er ist fest, schmilzt bei 60° und siedet unzersetzt bei 281—282°. Der geschmolzene Ester erstarrt zu einer harten, langstrahlig krystallisirten Masse. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist er leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in langen dünnen Nadeln.

Die **Bromprehnitolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot Br \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH$$

bildet sich durch Uebergiessen von trockener Prehnitolcarbonsäure mit überschüssigem trockenen Brom. Nach dem Verdunsten des Brom bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen, aus welchem die Säure beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln auskrystallisirte. Nach dem mehrmaligen Umkrystallisiren schmolz sie constant bei 202°. Sie ist unlöslich in Wasser, mässig leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht

in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Aus heissem verdünnten Weingeist krystallisirt die Säure besonders schön in kurzen zu Gruppen vereinigten Nadeln.

Die Brombestimmung ergab:

0,2815 gr Substanz lieferten mit Kalk geglüht 0,2064 gr AgBr entsprechend 0,08782 gr Br.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Br = 31,19 %. | Br = 31,12 %. |

Das **bromprehnitolcarbonsaure Barium**

$$[C_6 \cdot Br \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 Ba + 3H_2O$$

erhielt ich durch Zusammenreiben der freien Säure mit Bariumcarbonat und Ausziehen des Gemenges mit heissem Wasser. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reichlich jedoch in heissem, aus welchem es nach dem Erkalten in kleinen Nadeln krystallisirt. Die Bariumbestimmung der bei 160° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

1. 0,42 gr Substanz verloren bei 160° 0,0321 gr $H_2O$.
2. 0,3879 gr wasserfreier Substanz lieferten 0,1469 gr $SO_4Ba$ entsprechend = 0,08638 gr Ba.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 7,64 % | $H_2O$ = 7,68 % |
| Ba = 22,26 %. | Ba = 21,10 %. |

Der **Bromprehnitolcarbonsäuremethylester**

$$C_6 \cdot Br \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot CH_3$$

wurde durch Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Bromsäure erhalten. Er bildet eine gelbbraune, klare, stark aromatisch riechende, bei 249° siedende, ölige Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sich schnell verflüchtigt. Die Verseifung mit concentrirter alkoholischer Kalilauge erfolgt nicht so glatt als man annehmen könnte, erst nach dem

mehrstündigen Kochen am Rückflusskühler war der Ester vollständig in das Kaliumsalz der Bromprehnitolcarbonsäure übergeführt.

Die Nitrirung der Prehnitolcarbonsäure gelingt leicht durch vorsichtiges Eintragen von kalter rauchender Salpetersäure in eine stark abgekühlte Lösung von Prehnitolcarbonsäure in concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln. Auf Zusatz der geeigneten Menge Wassers scheidet sich die gebildete Nitrosäure krystallinisch ab. Nach dem Abfiltriren und Waschen derselben mit kaltem Wasser wurde sie aus heissem Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Die so erhaltene

**Nitroprehnitolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH$$

ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sie krystallisirt aus der heissgesättigten weingeistigen Lösung beim Erkalten in sehr kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 186°. Besonders schön, in ziemlich grossen, spröden, würfelartigen Krystallen scheidet sie sich beim langsamen Verdunsten der kalten alkoholischen Lösung ab, welcher ungefähr ein Drittel Toluol zugesetzt ist.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,295 gr Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 14,6 Ccm. N. bei 12° und 763,5 Mm., entsprechend 0,017405 gr N = 5,90 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| N = 5,90 %. | N = 6,27 %. |

Das **nitroprehnitolcarbonsaure Barium**

$$[C_6 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 \cdot Ba + 2H_2O$$

auf die gewöhnliche Weise durch Zusammenreiben der freien Säure mit kohlensaurem Barium erhalten, krystallisirt nach dem Erkalten der wässerigen Lösung in Nadeln, beim Eindampfen in Blättchen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem jedoch leicht löslich.

Die Analyse der bei 150° getrockneten Substanz ergab:

1. 0,412 gr verloren 0,0242 gr an Gewicht = 5,89 % $H_2O$.
2. 0,3875 gr[1]) gaben 0,1574 gr $SO_4Ba$ entsprechend 0,0925 gr Ba = 23,87 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 5,89 % | $H_2O$ = 5,83 % |
| Ba = 23,87 %. | Ba = 23,58 %. |

Der **Nitroprehnitolcarbonsäuremethylester**

$$C_6 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot CH_3$$

wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung der Nitroprehnitolcarbonsäure dargestellt. Er ist fest, schmilzt bei 48° und krystallisirt aus Alkohol in zarten, kurzen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Die Verseifung mit concentrirter alkoholischer Kalilauge erfolgt ebenfalls ziemlich schwer, erst nach dem mehrstündigen Kochen am Rückflusskühler war ein erheblicher Bruchtheil des Esters zersetzt. Schnell und vollständig tritt jedoch die Verseifung ein, wenn man denselben im Glasrohr mit alkoholischer Kalilauge kurze Zeit auf 180—200° erhitzt.

Durch Reduction der Nitroprehnitolcarbonsäure mittels Zinn und Salzsäure wurde das Amidoderivat erhalten. Die Nitrosäure wurde so lange mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, bis sie sich vollständig gelöst hatte. Aus der mit viel Wasser verdünnten Lösung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn abgeschieden, abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der resultirende krystallinische Rückstand wurde hierauf mit wenig Wasser aufgenommen, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, und aus dieser Lösung die Amidosäure mit Essigsäure gefällt.

[1]) Das wasserfreie Salz.

Die **Amidoprehnitolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot NH_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH$$

ist fast unlöslich in kaltem, mässig leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sie krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung und aus verdünntem Weingeist nach dem Erkalten in feinen Nadeln, die bei 159° schmelzen.

Das **amidoprehnitolcarbonsaure Barium**

$$[C_6 \cdot NH_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 Ba + 6H_2O$$

ist leicht löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung beim Eindampfen derselben in tafelförmigen Blättchen.

Die Bariumbestimmung ergab:

0,3150 gr verloren bei 140° getrocknet 0,0569 $H_2O$ = 18,06 %. 0,2579 gr bei 140° getrockneter Substanz gaben 0,1164 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,0684 gr Ba = 26,52 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 18,06 % | $H_2O$ = 17,17 % |
| Ba = 26,52 %. | Ba = 26,29 %. |

Das **Salzsaure-Salz** der Säure

$$C_6 \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH \cdot NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$$

erhielt ich beim Eindampfen der Flüssigkeit, die man beim Reduciren der Nitroprehnitolcarbonsäure mit Zinn und Salzsäure nach dem Ausfällen des Zinn erhält. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure scheidet es sich in leicht löslichen Nadeln ab.

Das **Natriumsalz**

$$C_6 \cdot NH_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot CO_2 Na + 4H_2O$$

krystallisirt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in schönen, fast farblosen Würfeln, aus Alkohol, nach dem Verdunsten desselben, in sternförmig gruppirten, stumpfen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich.

Das **Nitril der Prehnitolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot H\,(CH_3)_4 \cdot CN$$

wurde durch trockene Destillation der Säure mit Bleirhodanid gewonnen. Es bildet eine in Alkohol leicht lösliche gelbe Flüssigkeit von stark aromatischem, an Blausäure erinnernden Geruch. Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200—220° erhitzt, zerfällt dasselbe in Prehnitol und Kohlensäure. Es ist dies also ein ganz analoger Vorgang, wie derselbe auch bei dem Nitril der Durolcarbonsäure von Jacobsen[1]) und dem Nitril der Isodurolcarbonsäure von Hofmann[2]) beobachtet worden ist.

Um endlich noch zur Oxyprehnitolcarbonsäure zu gelangen, wurde die Bromprehnitolcarbonsäure langsam und nicht zu stark mit Kalihydrat geschmolzen und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Schmelze mit Wasserdämpfen destillirt. Ich erhielt auf diese Weise nur minimale Mengen einer Oxysäure, die aus verdünntem Weingeist in langen flachen Nadeln krystallisirte, die zwischen 165—169° unter theilweiser Sublimation schmolzen. Leider war die Menge der Säure zu gering, um auch nur die für eine definitive Schmelzpunktbestimmung nöthigen Reinigungsoperationen vornehmen zu können. Mit Eisenchlorid gab ihre Lösung eine rein blaue Färbung, die sich in der Siedehitze in eine schmutzig gelbbraune verwandelte.

---

## Derivate der Durolcarbonsäure.

**Durolcarbonsaures Barium**[3])

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot CO_2]_2\,Ba + 4\,H_2O$$

erhält man auf die gewöhnliche Weise durch Zusammenreiben der freien Säure mit Bariumcarbonat und Ausziehen des Gemenges mit heissem Wasser. Es ist in Wasser und

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XXII. 1224.
[2]) „ „ „ „ „ XX. 3103.
[3]) „ „ „ „ „ XXII. 1223.

in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in zusammenhängenden Gruppen sehr kleiner Blätter.

Das **durolcarbonsaure Calcium**

$$[C_6 \cdot (CH_3)_4 \cdot H \cdot COO]_2 Ca$$

ist ziemlich schwer löslich, und zwar in heissem nicht viel leichter wie in kaltem Wasser. Während des Eindampfens scheidet es sich in kurzen wasserfreien Prismen ab.

**Durolcarbonsaures Kalium**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COOK + 4H_2O$$

erhielt ich durch Zersetzung des Bariumsalzes mittels einer Lösung von schwefelsaurem Kalium. Es ist leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in unregelmässigen, schuppigen Blättern, aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen.

Das **durolcarbonsaure Natrium**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot Na + 2H_2O$$

durch schwefelsaure Natronlösung auf dieselbe Weise wie das Kalisalz erhalten, ist ebenfalls leicht löslich und krystallisirt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in kugeligen Aggregaten von glänzenden, nadelförmigen Krystallen, die in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,46 gr lufttrockener Substanz verloren 0,0766 gr $H_2O$ = 16,65 %, 0,3834 gr wasserfreier Substanz gaben mit $H_2SO_4$ abgeraucht 0,132 gr $Na_2SO_4$ entsprechend 0,04276 gr Na = 11,15 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 16,65 % | $H_2O$ = 15,25 % |
| Na = 11,15 %. | Na = 11,50 %. |

Das **durolcarbonsaure Ammonium**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot NH_4 + 5H_2O$$

erhielt ich durch Auflösen der freien Säure in warmer

Ammoniakflüssigkeit. Es krystallisirt in gut ausgebildeten, ziemlich grossen Tafeln des hexagonalen Systems, die an der Luft schnell verwittern.

**Durolcarbonsaures Blei**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 \cdot Pb + H_2O$$

wurde durch Vermischen einer Lösung von durolcarbonsaurem Kalium mit essigsaurem Blei als ein schweres, körnig krystallinisches Pulver erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, etwas leichter in heissem und in Alkohol.

**Durolcarbonsaures Kupfer**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 \cdot Cu + 4H_2O$$

bildet sich beim Vermischen der heissen Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit durolcarbonsaurem Kalium. Es krystallisirt in hellblauen, zu Flocken vereinigten mikroskopischen Nadeln, welche sich in warmer, verdünnter Essigsäure mit grüner Farbe lösen; während des Eindampfens dieser Lösung scheidet es sich in büschelförmigen, grünen Nadeln ab. Das Salz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich leicht löslich jedoch in kochendem und in verdünntem Alkohol.

Durch Vermischen von Sublimatlösung mit einer Lösung von durolcarbonsaurem Kalium erhielt ich das **durolcarbonsaure Quecksilber**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 \cdot Hg + 2H_2O.$$

Es krystallisirt aus der heissgesättigten Lösung in weissen, spitzen Nadeln, die ziemlich leicht in viel kaltem, reichlich in heissem Wasser löslich sind.

Die **Bromdurolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot Br \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH$$

wurde durch mehrmaliges Uebergiessen der trockenen Durolcarbonsäure mit trockenem Brom und Abdunstenlassen des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Nach dem vollständigen Abrauchen des Brom wurde der

Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen und bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Säure aus der alkoholischen Lösung rein weiss ab. Die Bromdurolcarbonsäure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Sie krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in sehr langen, concentrisch gruppirten, spiessigen Nadeln vom Schmelzpunkt 207°.

Die Brombestimmung ergab:

0,2727 gr Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,1993 gr Ag Br entsprechend 0,0848 gr Br = 31,09 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Br = 31,09 %. | Br = 31,12 %. |

Das **bromdurolcarbonsaure Barium**

$$[C_6 \cdot Br \cdot (CH_3)_4 \cdot COO]_2 Ba + 2H_2O$$

ist ziemlich schwer löslich und zwar in heissem nicht wesentlich leichter als in kaltem Wasser. Es scheidet sich während des Eindampfens in zarten, atlasglänzenden Blättchen ab.

Die Bariumbestimmung ergab:

0,322 gr Substanz verloren bei 150° getrocknet 0,0192 gr $H_2O$ = 5,96 %.

0,2500 gr wasserfreien Salzes gaben 0,0930 gr $SO_4Ba$ entsprechend 0,05468 gr = 21,87 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 5,96 % | $H_2O$ = 5,24 % |
| Ba = 21,87 %. | Ba = 21,10 %. |

Der **Bromdurolcarbonsäuremethylester**

$$C_6 \cdot Br \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot CH_3$$

wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Bromdurolcarbonsäure erhalten. Er ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol nach dem Erkalten in feinen kleinen Nadeln, die bei 42° schmelzen.

Die Bromdurolcarbonsäure wurde vorsichtig mit Kaliumhydrat geschmolzen und die resultirende Oxysäure, da sie selbst mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Schmelze mit Aether extrahirt. Ich reinigte dieselbe durch wiederholtes Lösen der nach dem Abdunsten des Aethers zurückbleibenden krystallinischen Masse in kohlensaurem Natron und Ausfällen mit Salzsäure und schliessliches Ueberführen der Säure in das gut krystallisirende Bariumsalz. Eine qualitative Prüfung ergab Abwesenheit von Brom.

Die so erhaltene **Oxydurolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot OH \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH$$

ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in kurzen compacten Nadeln. Sie schmilzt bei 199,5°—200° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das **Bariumsalz**

$$[C_6 \cdot OH \cdot (CH_3)_4 CO_2]_2 Ba$$

krystallisirt in sehr kleinen, wasserfreien Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich sind.

0,3300 gr Substanz gaben 0,1464 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,08608 gr Ba = 26,07 % Ba.

Obige Formel verlangt 26,19 % Ba.

Bemerken muss ich hierbei noch, dass bei zu andauerndem oder zu starkem Schmelzen der Bromdurolcarbon-, sowie auch der Bromprehnitolcarbonsäure nicht, wie man erwarten sollte, das Phenol des Durols respective des Prehnitols erhalten wird, sondern in beiden Fällen tritt zwar eine Abspaltung des Carboxyls ein, das gebildete Phenol wird jedoch sofort weiter zersetzt, denn der ätherische Auszug der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze hinterlässt nur braune schmierige Massen.

Die Durolcarbonsäure lässt sich bedeutend schwerer nitriren als die Prehnitolcarbonsäure. Sowohl mit rauchender,

als auch mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure erhält man nur schmierige Producte.

Das Nitroderivat erhielt ich schliesslich durch Auflösen von Durolcarbonsäure in concentrirter Schwefelsäure und allmäliges Zusetzen von trockenem Salpeter in kleinen Portionen, unter gleichzeitigem Erwärmen auf 100°. Auf Zusatz der geeigneten Menge Wasser schied sich das Nitroproduct rein weiss ab.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,4160 gr Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 20 cc. N. bei 12° und 763,5 Mm., entsprechend 0,02441 gr N. = 5,86 %.

Die Formel $C_{11}H_{13}NO_4$ verlangt 6,27 %.

Die so erhaltene **Nitrodurolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH$$

schmilzt bei 171° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu baumartigen Gruppen vereinigten gelben Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Das **Bariumsalz**

$$[C_6 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot CO_2]_2 Ba + 2 H_2O$$

ist fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und krystallisirt nach dem Erkalten der heissgesättigten Lösung in Nadeln aus Alkohol in kleinen Blättchen.

0,5190 gr Substanz verloren beim Erhitzen auf 130° — 0,0298 gr $H_2O$ = 5,74 %.

0,4899 gr lieferten 0,1942 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,11418 gr Ba = 23,30 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 5,74 % | $H_2O$ = 5,83 % |
| Ba = 23,3 %. | Ba = 23,58 %. |

Der **Nitrodurolcarbonsäuremethylester**

$$C_6 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COO \cdot CH_3$$

wird auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Nitrosäure gewonnen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol und krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln in langen spiessigen Nadeln, die bei 51° schmelzen.

Um zu dem Amidoderivat zu gelangen, reducirte ich die Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure, entfernte das Zinn durch Schwefelwasserstoff, übersättigte das Filtrat nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak, dampfte auf ein kleines Volum ein und schied durch Essigsäure die **Amidodurolcarbonsäure**

$$C_6 \cdot NH_2 \cdot (CH_3)_4 \cdot COOH \text{ ab.}$$

Sie bildet lange farblose Nadeln, welche bei 153 bis 154° schmelzen. Sie löst sich in Wasser wenig, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem schwieriger, in Alkalien und Säuren sehr leicht.

Das **salzsaure Salz**

$$C_6 \cdot (CH_3)_4 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot HCl$$

ist leicht löslich, es krystallisirt während des Verdampfens in langen, dünnen, glasglänzenden Nadeln.

Im Trockenschrank auf 150° erhitzt, zersetzt es sich in seine Componenten.

---

Das übrige, durch Oxydation des Pentamethylbenzols erhaltene, schon oben erwähnte Gemenge mehrbasischer Säuren liess sich durch fractionirte Krystallisation des freien Säuregemenges nicht genügend trennen. Die Trennung des am leichtesten löslichen Antheils gelang mir schliesslich durch fractionirte Krystallisation der Bariumsalze.

Das Säuregemenge wurde so lange mit lauwarmem Wasser ausgezogen, bis sich erhebliche Mengen nicht mehr lösten. Es zeigte sich, dass nur ein verhältnissmässig

geringer Bruchtheil der Säuren in Lösung gegangen war, welche auf die gewöhnliche Weise in das Bariumsalzgemenge übergeführt und fractionirt krystallisirt wurden.

Nach dem Erkalten der heissen wässerigen Lösung schied sich zuerst ein geringerer Antheil in Blättchen ab; die Mutterlauge, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, erstarrte während des Erkaltens zu einem zum grössten Theil aus sehr kleinen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Die einzelnen Fractionen wurden so lange derselben Behandlung unterzogen, bis die Salze ganz rein waren.

Das schwerer lösliche, in Blättchen krystallisirende Bariumsalz ergab nach der Zersetzung durch Salzsäure eine Säure, die in heissem Wasser sehr leicht löslich war und daraus nach dem Erkalten in mikroskopischen Nadeln krystallisirte.

Zur Constitutionsbestimmung dieser Säure wurde das Bariumsalz derselben mit reinem Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war Metaxylol. Sein Trinitroderivat hatte den Schmelzpunkt 176°, das Dibromderivat den Schmelzpunkt 71°.

Es ist die erhaltene Säure also eine Dimethylbenzoltricarbonsäure von der Stellung

$$C_6 \cdot \overset{4}{H} \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overline{\overset{2}{CO_2}H} \cdot \overline{\overset{5}{CO_2}H} \cdot \overline{\overset{6}{CO_2}H}$$

oder auch

$$C_6 \cdot \overset{5}{H} \cdot \overline{\overset{1}{CH_3}} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2}H \cdot \overset{4}{CO_2}H \cdot \overset{6}{CO_2}H.$$

Zur weiteren Bestätigung der Zusammensetzung der Säure wurde eine Elementaranalyse und eine Bariumbestimmung ausgeführt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0,366 gr gaben 0,1416 gr $H_2O$, entsprechend 0,01573 gr H = 4.29 % H, und 0,7425 gr $CO_2$, entsprechend 0,20323 gr C = 55,52 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| H = 4,29 % | H = 4,20 % |
| C = 55,52 %. | C = 55,46 %. |

Die **Dimethylbenzoltricarbonsäure**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_2 \cdot (CO_2H)_3$$

schmilzt unter Zersetzung und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Das **Bariumsalz**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_2 \cdot (COO)_3]_2 \cdot Ba_3 + 2\,H_2O$$

ist ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt beim Erkalten der heissgesättigten wässerigen Lösung in unregelmässigen, schuppigen Blättchen mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Die Bariumbestimmung ergab:

0,329 gr lufttrockener Substanz verloren bei 150° 0,0124 gr $H_2O$ = 3,76 %,

0,3165 gr wasserfreie Subst. gaben 0,2529 gr $SO_4Ba$ = 0,1487 gr Ba = 46,98 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 3,76 % | $H_2O$ = 3,92 % |
| Ba = 46,98 %. | Ba = 46,65 %. |

Das leichter lösliche, in Nadeln krystallisirende Bariumsalz, durch Salzsäure zersetzt, gab eine ebenfalls in Nadeln krystallisirende Säure, welche sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes nicht zersetzte.

Zur Constitutionsbestimmung dieser Säure wurde das Bariumsalz derselben ebenfalls mit reinem Aetzkalk destillirt. Der resultirende Kohlenwasserstoff war Mesitylen. Sein Tribromderivat schmolz bei 224°, sein Trinitroderivat bei 230°.

Es ist die erhaltene Säure also eine Trimethylbenzoldicarbonsäure von der Stellung

$$C_6 \cdot \overset{4}{H} \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{6}{CO_2H}.$$

Die **Trimethylbenzoldicarbonsäure**

$$C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_3 \cdot (COOH)_2$$

schmilzt bei 330° und ist nicht unzersetzt destillirbar. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol und heissem Wasser krystallisirt sie in sehr kleinen, zu warzigen Gruppen vereinigten Nadeln.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,1469 gr Substanz lieferten 0,0765 gr $H_2O$, entsprechend 0,0085 gr H = 5,78 % und 0,3422 gr $CO_2$, entsprechend 0,093327 gr C = 63,53 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C = 63,53 % | C = 63,46 % |
| H = 5,87 %. | H = 5,76 %. |

Das **Bariumsalz**

$$[C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_3 \cdot (COO)_2] \cdot Ba + 4\,H_2O$$

ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser nach dem Erkalten in kleinen spitzen Nadeln mit vier Molekülen Krystallwasser.

Die Bariumbestimmung gab:

0,262 gr lufttrockene Substanz verloren 0,0462 gr $H_2O$, = 17,63 %.

0,3446 gr wasserfreie Substanz gaben 0,2352 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,138293 gr Ba = 40,13 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Ba = 40,13 % | Ba = 39,94 % |
| $H_2O$ = 17,63 %. | $H_2O$ = 17,34 %. |

Das in Wasser schwerer lösliche Säuregemenge, welches sich durch fractionirte Krystallisation nicht genügend trennen liess, wurde schliesslich mit Kaliumpermanganat (berechnet auf 2 basische Säuren) in alkalischer Lösung und in der Kälte bis zur fünfbasischen Säure weiter oxydirt. Die erhaltene Säure ist mit der von Friedel und Crafts[1]) durch lang andauernde Einwirkung

[1]) Ann. chim. et phys. [6] 1, p. 473.

von Kaliumpermanganat auf Pentamethylbenzol erhaltene Benzolpentacarbonsäure vollkommen identisch.

Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Manganoxyd wurde das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt. Um die Säure zu gewinnen, wurde ferner nach dem Abheben des Alkohols das resultirende, in Alkohol unlösliche, charakteristische ölige Kaliumsalz der Benzolpentacarbonsäure mittels Silbernitratlösung in das Silbersalz übergeführt und dieses durch Salzsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Chlorsilber dampfte ich das Filtrat mit Wasser wiederholt bis zur völligen Verjagung der überschüssigen Salzsäure zur Trockene.

Die so erhaltene **Pentacarbonsäure**

$$C_6 \cdot H \cdot (CO_2H)_5 + 6\,H_2O$$

ist ein weisses, amorphes Pulver, das sich schon beim Schmelzen zersetzt.

Die Elementaranalyse ergab:

0,5768 gr luftrockene Substanz verloren bei 150° 0,1439 gr $H_2O$ = 24,94 %.

0,4657 gr wasserfreie Substanz lieferten 0,0939 gr $H_2O$, entsprechend 0,010433 gr H = 2,24 % H; und 0,7539 gr $CO_2$, entsprechend 0,2056 gr C = 44,14 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 24,94 % | $H_2O$ = 26,60 % |
| C = 44,14 % | C = 44,29 % |
| H = 2,24 %. | H = 2,01 %. |

Das **Bariumsalz**

$$\left[C_6 \cdot H \cdot (CO_2)_5\right]_2 \cdot Ba_5 + 2\,H_2O$$

wurde durch Vermischen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium erhalten, es ist ein amorphes, unlösliches Pulver, das mit Aetzkalk destillirt Benzol lieferte.

Die Bariumbestimmung ergab:

0,2360 gr Substanz verloren bei 150° 0,0077 gr $H_2O$ = 3,26 %.

0,2295 gr wasserfreie Substanz lieferten 0,2102 gr $SO_4Ba$ = 0,1235 gr Ba = 53,81 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| $H_2O$ = 3,26 % | $H_2O$ = 2,75 % |
| Ba = 53,81 %. | Ba = 53,89 %. |

## Einwirkung von Schwefelchlorür auf Pentamethylbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Reactions-Producte der Einwirkung von Schwefelchlorür auf Benzol sind schon von Friedel und Crafts[1]) untersucht und beschrieben worden, ich wiederholte deshalb, um den Gang der Reaction kennen zu lernen, zuerst die Friedel-Crafts'schen Arbeiten und gelangte dabei, wie aus Folgendem ersichtlich ist, zu wesentlich anderen Resultaten.

Der Voraussetzung gemäss sollte der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_6H_6 + S_2Cl_2 + AlCl_3 \quad (C_6H_5)_2S_2 + 2\,HCl + AlCl_3.$$

Beim Hinzufügen von Aluminiumchlorid (2 %) zu einem kalt gehaltenen Gemisch von Benzol und Chlorschwefel in dem theoretischen Verhältniss entsteht eine anfangs sehr lebhafte Einwirkung, indem gleichzeitig stark Chlorwasserstoff entweicht. Die Reaction beendet sich bei Zimmertemperatur in zwei Tagen unter Austritt von vielem Schwefel. Die Reactionsmasse, in Wasser eingetragen, liess ein braunes, zähflüssiges Liquidum zu Boden sinken, welches zur Beseitigung der noch gelösten Salzsäure mit Wasser gewaschen wurde.

Die so erhaltene braungelbe, aber klare Flüssigkeit wurde nach dem Abdestilliren des überschüssigen Kohlenwasserstoffs zuerst der trockenen Destillation unterworfen.

[1]) Ann. chim. et phys. 1884 [6] 1. p. 530.

Bei 195° schon begann sich die ganze Masse unter starker Salzsäure- und Schwefelwasserstoffentwickelung zu zersetzen. Bei 320° war der Kolbeninhalt total verkohlt.

Zu Anfang der Destillation ging eine gelbe, unangenehm lauchartig riechende, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit über, welche Friedel und Crafts als ein Gemenge von Thiophenol und Phenylsulfid betrachteten, jedoch nicht von einander getrennt haben. Es gelang mir, diese Flüssigkeit in zwei Körper zu zerlegen, und zwar der Annahme von Friedel und Crafts entsprechend in Thiophenol und Phenylsulfid.

Das Phenylsulfhydrat erhielt ich durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei. Es bildete sich auf diese Weise die charakteristische eigelbe Bleiverbindung, welche nach dem Abfiltriren durch Schwefelwasserstoff entbleit wurde.

Der so erhaltene Körper bildete eine helle, stark lichtbrechende, unangenehm mercaptanartig riechende Flüssigkeit, welche bei 169° siedete und durch Analysiren seiner oben schon erwähnten Bleiverbindung als **Phenylsulfhydrat**

$$C_6 \cdot H_5 \cdot SH$$

festgestellt wurde.

0,612 gr Substanz lieferten 0,3436 gr PbS entsprechend 0,2975 gr Pb = 48,61 % Pb.

| Gefunden: | Berechnet auf: $(C_6H_5S)_2$ Pb. |
|---|---|
| Pb = 48,61 %. | Pb = 48,70 %. |

Der andere Körper, der im Alkohol noch gelöst war, war ebenfalls eine helle, bei 293—294° siedende Flüssigkeit von scharfem, lauchartigen Geruch, welche durch alle ihre Eigenschaften sich als **Phenylsulfid**

$$(C_6H_5)_2S$$

charakterisirte.

Die Schwefelbestimmung ergab:

0,43 gr Substanz gaben 0,5349 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,07346 gr S = 17,08 % S.

Die Formel $(C_6H_5)_2S$ verlangt 17,20 %.

Der zuletzt übergegangene Antheil wurde im Kühlrohr fest und krystallisirte nach dem Reinigen durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroïn in kurzen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 158°. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper unter Bildung einer schönen blau-violetten Farbe.

Die Schwefelbestimmung ergab:

0.3485 gr gaben mit concentrirter $HNO_3$ im Glasrohr oxydirt 0,7460 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,102454 gr S = 29,39 % S.

Die Formel $C_{12}H_8S_2$ verlangt 29,6 % S.

Es ist dies also derselbe Körper, den Friedel und Crafts[1]) als **Diphenylendisulfid**

$$(C_6H_4)_2S_2$$

bezeichnen.

Da sich die Reactionsmasse schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zersetzte, versuchte ich auf andere Weise eine Trennung der einzelnen Körper zu ermöglichen. Es gelang mir auch nach den verschiedenartigsten vergeblichen Bemühungen, durch wiederholtes Ausschütteln der Masse mit Petroleumaether eine krystallisirbare Substanz zu isoliren.

Ligroïn löste ziemliche Mengen eines zähflüssigen, hellen Oeles, das nach dem Abdunsten des Aethers theilweise krystallisirte. Durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten wurden die öligen Theile entfernt und das Product aus heissem Alkohol und Ligroïn bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Eine nähere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass sich, jedenfalls unter Austritt von Schwefel, auch

[1]) Ann. chem. et phys. 1884 [6]. 1. p. 531.

eine chlorhaltige Schwefelverbindung gebildet hatte. Es erklärt sich hierdurch auch das massenhafte Auftreten von Salzsäuregas bei der trockenen Destillation der Reactionsmasse; dieselben rühren also nicht, wie Friedel und Crafts annehmen, von noch gelöstem Schwefelchlorür, sondern lediglich aus den mitgebildeten und sich zersetzenden chlorhaltigen Schwefelverbindungen her.

Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

1. 0,1482 gr Substanz gaben nach „Carius“ mit $HNO_3$ oxydirt 0,1329 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,0182523 gr S = 12,31 % S;

2. 0,1689 gr gaben mit Kalk geglüht 0,1912 gr AgCl, entsprechend 0,0473 gr Cl = 28,00 % Cl;

3. 0,277 gr lieferten mit einer Mischung von Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt 0,5716 gr $CO_2$ = 0,15589 gr C = 56,27 % C und 0,0768 gr $H_2O$ = 0,008533 gr H = 3,08 % H.

Diese Resultate stimmen für die Formel $C_{12}H_8Cl_2S$.

| Berechnet: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| 2 Cl = | 71 = 27,84 % | — | 28,00 % |
| S = | 32 = 12,55 „ | — | 12,31 „ |
| 12 C = | 144 = 56,47 „ | — | 56,27 „ |
| 8 H = | 8 = 3,14 „ | — | 3,08 „ |
| | 255 100,00 | | |

Es hat sich also **Dichlorphenylsulfid**

$$(C_6H_4Cl)_2 \cdot S$$

gebildet, welches von Krafft[1]) auch durch Einleiten von Chlor in Phenylsulfid erhalten wurde. Es schmilzt constant bei 89°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol, und krystallisirt aus Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten, weissen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. VII. 1165.

Färbung, die nach einiger Zeit, schneller durch Erwärmen, in ein tiefes Blau übergeht.

Ein anderer Theil der Reactionsmasse wurde schliesslich noch anhaltend im Wasserdampfstrom destillirt. Es destillirte dabei neben Thiophenol auch ein chlorhaltiger Körper mit über, der ebenfalls in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag erzeugte. Durch fractionirte Destillation trat Zersetzung ein, der übergegangene Antheil erwies sich als Phenylsulfhydrat; ich trennte schliesslich den im Phenylsulfhydrat gelösten Körper durch Ausfrieren und Absaugen in Kältemischung. Der Schmelzpunkt lag bei 53,5°.

Die Analyse ergab:

1. 0,1954 gr Substanz gaben 0,3124 gr $SO_4Ba$, entsprechend 0,0429 gr S = 21,95 % S.

2. 0,2092 gr gaben 0,2125 gr AgCl = 0,052578 gr Cl = 25,13 % Cl.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| S = 21,95 % | S = 22,14 % |
| Cl = 25,13 %. | Cl = 24,56 %. |

Es ist dies also das von Otto und Brummer[1]) durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf p-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid dargestellte **Chlorphenylsulfhydrat**

$$C_6H_4Cl \cdot SH.$$

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in grossen rhombischen Tafeln, die einen höchst widerwärtigen, Kopfschmerzen erregenden Geruch verbreiten. Es ist in heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und geht wie das Sulfhydrat mit den Metallen salzartige Verbindungen ein.

Da bei dem Arbeiten mit den berechneten Mengen der hier in Betracht kommenden Agentien viel vom Kohlenwasserstoff unangegriffen blieb, nahm ich bei der Ausführung einer zweiten Synthese die doppelte Menge Chlorschwefel und Aluminiumchlorid. Das Endproduct der auch

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, p. 109.

in der Kälte äusserst stürmischen Reaction war hierbei eine spröde, pechartige Masse, die im Wasserbade zu einer zähen, steifen Schmiere schmolz. Dieselbe wurde mit warmem Benzol aufgenommen und zur Beseitigung der gelösten Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde das Product mit warmem Petroleumäther ausgezogen und der Rückstand der trockenen Destillation unterworfen.

(Der durch Petroläther ausgezogene Antheil war das oben schon beschriebene **Dichlorphenylsulfid**

$(C_6 H_4 Cl_2) S$).

Die Hauptfraction ergab unter Zersetzung des Ganzen einen bei 160—190° übergehenden im Kühlrohr erstarrenden Körper, der aus Alkohol in schönen langen Nadeln krystallisirte. Eine qualitative Prüfung ergab Anwesenheit von Chlor und Schwefel.

Die Elementaranalyse der bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirten Substanz führte zu folgenden Werthen:

1. 0,695 gr Subst. mit Kalk geglüht gaben 1,2226 gr Ag Cl, entsprechend 0,302455 gr Cl = 43,51 %.

2. 0,2629 gr nach „Warren“ im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,1856 gr $SO_4 Ba$ = 0,02549 gr S = 9,69 %.

3. 0,9055 gr mit einer Mischung von Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,1581 gr $H_2 O$, entsprechend 0,017566 gr H = 1,93 % H, und 1,469 gr $CO_2$, entsprechend 0,400636 gr C = 44,24 %.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die empirische Formel $C_{12} H_6 Cl_4 S$.

| Berechnet: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| 12 C = | 144 = | 44,45 % | 44,24 % |
| 6 H = | 6 = | 1,85 „ | 1,93 „ |
| 4 Cl = | 142 = | 43,82 „ | 43,51 „ |
| S = | 32 = | 9,88 „ | 9,69 „ |
| | 324 | 100,00 | |

Das so erhaltene **Tetrachlorphenylsulfid**

$$(C_6H_3Cl_2)_2S$$

ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in langen flachen Nadeln, die concentrirte alkoholische Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer aus grossen dünnen, vierseitigen Tafeln oder Blättern bestehenden Krystallmasse. Der Schmelzpunkt liegt bei 56°, der Siedepunkt bei 180°. Es löst sich, wie alle diese Körper, unter Farbenerscheinung in concentrirter Schwefelsäure und zwar in der Kälte mit hellrother, in der Wärme mit hellvioletter Farbe.

Bei der Ausführung der Schwefelbestimmung, die ich zuerst wie bisher nach der Methode von Carius durch Oxydation des Körpers mittels concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr ausführen wollte, ergab sich merkwürdiger Weise, dass nach dem mehrstündigen Erhitzen auf 200—220° das Tetrachlorphenylsulfid nicht oxydirt, sondern nitrirt worden war. Es schied sich nach dem Eintragen des Rohrinhaltes in Wasser eine ölige Masse aus, die bald krystallinisch erstarrte und aus Alkohol in dünnen gelben Nadeln krystallisirte, die bei 95° schmolzen.

Es könnte nun angenommen werden, dass bei dieser hohen Temperatur und dem starken Druck ein Körper entstanden sei, der mit der Muttersubstanz überhaupt in keinem directen Zusammenhange mehr stände; eine qualitative Prüfung ergab jedoch Anwesenheit von Stickstoff, Chlor und Schwefel, ebenso löste sich der Körper unter Violettfärbung in concentrirter Schwefelsäure.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2062 gr Substanz lieferten nach „Dumas“ verbrannt bei 16° und 759 Mm. 11 CC · N entsprechend 0,012924 gr N = 6,27 % N.

Die Formel $C_{12}H_4(NO_2)_2Cl_4S$ verlangt 6,76 % N.

Das auf diese Weise gebildete **Tetrachlordinitrophenylsulfid**

$$(C_6 \cdot NO_2 \cdot H_2 Cl_2)_2 S$$

ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in kurzen gelben Nadeln, die nach dem mehrmaligen Umkrystallisiren bei 101° schmolzen.

Diese ausserordentliche Stabilität des Tetrachlorphenylsulfid liess auch alle Versuche, das Nitroderivat durch die gebräuchlichen Nitrirungsmethoden zu erhalten, negativ verlaufen. Aus kochender, rauchender Salpetersäure krystallisirte es hierbei besonders schön in grossen vierseitigen, farblosen Tafeln.

Durch Kochen des oben schon beschriebenen **Dichlorphenylsulfid**

$$(C_6 H_4 Cl)_2 S$$

mit rauchender Salpetersäure erhielt ich das **Dichlordinitrophenylsulfid**

$$(C_6 \cdot H_3 \cdot NO_2 Cl)_2 S.$$

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben prismatischen Krystallen, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauvioletter Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2433 gr Substanz lieferten bei 16° und 759 Mm. 15,5 Ccm · N entsprechend 0,01803695 gr N = 7,41 % N.

Die Formel $C_{12} H_6 (NO_2)_2 Cl_2 S$ verlangt = 8,11 % N.

Ein isomeres in Alkohol unlösliches **Dichlordinitrophenylsulfid**

$$(S : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4)$$

ist von Beilstein[1]) und Kurbatow aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem Schwefelkalium dargestellt worden. Schmelzpunkt 149—150°.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 197. p. 79.

Schwefelchlorür wirkt also nicht ganz in der Weise auf Benzol ein, wie Friedel und Crafts es annehmen, es bilden sich, wie aus vorstehenden Untersuchungen hervorgeht, nicht allein Schwefelverbindungen, sondern neben diesen, und hauptsächlich auf Zusatz von viel Aluminiumchlorid oder überschüssigem Schwefelchlorür, auch chlorhaltige Schwefelverbindungen, die sich bei der trockenen Destillation unter Salzsäure- und Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzen.

Einige Versuche, welche ich noch mit mehreren Kohlenwasserstoffen vornahm, ergaben, dass Schwefelchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf die höheren Homologen des Benzols unter Austritt von Schwefel noch bedeutend heftiger einwirkt, und zwar um so energischer, je höher methylirt dieselben sind.

Die Reactionsproducte sind mehr oder minder gelb- bis schwarzbraun gefärbte, dicke, ölige Flüssigkeiten, die jedenfalls sehr schwer zu zerlegen sind.

Bei der trockenen Destillation derselben tritt unter Salzsäure- und Schwefelwasserstoffentwickelung auch eine Abspaltung der Seitenketten ein, denn die Producte der trockenen Destillation sind dieselben wie bei der Destillation der Reactionsmasse des Benzols, also Phenylsulfhydrat und Phenylsulfid.

Ich wende mich nun zu der Einwirkung des Chlorschwefels auf das Pentamethylbenzol selbst.

Da im **Pentamethylbenzol**

$$C_6 \cdot (CH_3)_5 \cdot H$$

nur noch ein Wasserstoffatom des Kerns substituirbar ist, so muss voraussichtlich die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_6 \cdot H \cdot (CH_3)_5 + S_2\,Cl_2 + Al\,Cl_3 = C_6 \cdot (CH_3)_5 \cdot S_2 \cdot (CH_3)_5 \cdot C_6 + 2\,H\,Cl + Al\,Cl_3$$

Da ich bei der Einwirkung auf flüssige Kohlenwasserstoffe die Erfahrung gemacht hatte, dass beim Arbeiten

mit den berechneten Mengen viel vom Kohlenwasserstoff unangegriffen geblieben war, so nahm ich bei diesem Versuch ebenfalls die doppelte der berechneten Menge Schwefelchlorür, da bei der leichten Zersetzbarkeit der zu erwartenden Reactionsmasse ein Abdestilliren des so hoch siedenden überschüssigen Pentamethylbenzols ohne Zersetzung des Ganzen nicht möglich sein konnte. Beim Mischen von 20 gr in absolutem Aether gelöstes Pentamethylbenzol, 40 gr Schwefelchlorür und 4 gr Aluminiumchlorid war eine Einwirkung überhaupt nicht wahrnehmbar, ich kochte deshalb das Gemenge 12 Stunden am Rückflusskühler, liess erkalten und schüttelte den Kolbeninhalt mit Wasser aus, um theils das überschüssige Schwefelchlorür zu zersetzen, theils die noch im Aether gelöste Salzsäure zu entfernen.

Aus der ätherischen Lösung schied sich, nach dem Abheben derselben vom ausgeschiedenen Schwefel, durch theilweises Abdunsten des Aethers ein fester krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol, in welchem derselbe unlöslich ist, wiederholt aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde.

Die Elementaranalyse gab auf die Formel des Pentamethylphenyldisulfid stimmende Werthe:

0,4107 gr Substanz gaben nach „Carius“ mit $HNO_3$ oxydirt 0,5320 gr $SO_4Ba$ entsprechend 0,073064 gr S = 17,79 % S.

0,3415 gr Substanz gaben mit einer Mischung von Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt 0,9128 gr $CO_2$ entsprechend 0,248945 gr C = 72,89 % und 0,2409 gr $H_2O$ entsprechend 0,026766 gr H = 7,83 % H.

| | Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| 2 S = | 64 = | 17,87 % | 17,79 % |
| 22 C = | 264 = | 73,75 „ | 72,89 „ |
| 30 H = | 30 = | 8,38 „ | 7,83 „ |
| | 358 | 100,00 | |

Das **Pentamethylphenyldisulfid**

$$(CH_3)_5 \cdot C_6 - S - S - C_6 \cdot (CH_3)_5$$

ist unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, leichter in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es schmilzt constant bei 162° und zersetzt sich höher erhitzt unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Aus der heiss gesättigten Benzollösung krystallisirt es beim Erkalten in mikroskopischen, zu kleinen warzigen Gruppen vereinigten, weissgelben Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbenreaction.

Die übrigen harzigen Producte, welche nach dem gänzlichen Verdunsten des Aethers resultirten, widerstanden allen Trennungsversuchen. Beim Destilliren zersetzten sie sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung.

---

## Einwirkung von Chlor auf Pentamethylbenzol bei Gegenwart von Jod.

Chlor wirkt in der Kälte und bei Gegenwart von etwas Jod sehr energisch auf Pentamethylbenzol ein.

Die Operation wurde in der Weise ausgeführt, dass 20 gr Pentamethylbenzol in Eisessig gelöst und mit etwas Jod versetzt wurden, und durch diese Lösung ein langsamer aber stetiger Strom trockenen Chlorgases geleitet wurde.

Das sich bildende chlorhaltige Product scheidet sich im Verlauf der Einwirkung in weissen Flocken aus der Eisessiglösung aus. Es wurde schliesslich nach beendeter Reaction durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt, abfiltrirt, gewaschen und durch Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkt gereinigt.

Die Analyse gab auf die Formel des Chlorpentamethylbenzol stimmende Werthe:

1. 0,462 gr lufttrockene Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,3650 gr AgCl, entsprechend 0,0902 gr Cl = 19,52 % Cl.

2. 0,2816 gr mit einer Mischung von chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,7430 gr $CO_2$, entsprechend 0,202636 gr C = 71,95 % C und 0,2078 gr $H_2O$, entsprechend 0,023088 gr H = 8,19 % H.

| | Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{11}$ = 132 | = 72,33 % | | 71,95 % |
| $H_{15}$ = 15 | = 8,21 „ | | 8,19 „ |
| Cl = 35,5 | = 19,46 „ | | 19,52 „ |
| 182,5 | 100,00 | | |

Das **Chlorpentamethylbenzol**

$$C_6 \cdot Cl \cdot (CH_3)_5$$

schmilzt bei 180°, beginnt höher erhitzt bei 203° in langen, flachen Nadeln zu sublimiren und ist unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar. Es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol, schwer in Alkohol, fast garnicht in Eisessig.

Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung, der ungefähr ein Drittel Toluol zugesetzt wurde, krystallisirte die Verbindung nach dem Erkalten besonders schön in feinen, spitzigen Nadeln.

Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird das Chlorpentamethylbenzol nur äusserst langsam unter Bräunung und Entwickelung von schwefliger Säure angegriffen; eine Sulfonsäure entsteht dabei jedoch nicht.

---

Vorliegende Arbeit wurde auf Anrathen des Herrn Professors Dr. Jacobsen im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir Bedürfniss, allen meinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen, insbesondere aber Herrn Professor Dr. Jacobsen, welchem ich für das mir stets bewiesene wohlwollende Interesse ein immer dankbares Andenken bewahren werde.